

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **09-013298**

(43)Date of publication of application : **14.01.1997**

(51)Int.Cl.

D21H 19/20

D21H 19/10

(21)Application number : **07-157632**

(71)Applicant : **NIPPON PAPER IND CO LTD**

(22)Date of filing : **23.06.1995**

(72)Inventor : **TAKANO TOSHIYUKI**

FUKUDA MOTOI

UEHORI YUKIKO

SATAKE HISAMI

(54) PRINTING PAPER HAVING IMPROVED WATER-ABSORPTION, NEWS PRINTING PAPER AND THEIR PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a printing paper, especially a news printing paper having balanced water-absorption, surface strength and peeling resistance by externally adding a specific water-absorption controlling composition to a base paper.

CONSTITUTION: An anionic copolymer such as styrene/maleic acid, styrene/ acrylic acid or α -olefin/maleic acid copolymer produced by copolymerizing (A) a modified starch or starch, (B) at least one kind of water-soluble polyacrylamide selected from nonionic polyacrylamide, cationic polyacrylamide having tertiary amine or quaternary amine and ampholytic polyacrylamide and (C) a monomer having a 6-10C hydrophobic substituent and a monomer having carboxyl group or sulfo group at ratios of A:(B+C)=10:1 to 10:10 and B:C=40:60 to 60:40. The composition is applied to a base paper with a gate roll coater at a rate of 0.05-1.0g/m² per one surface to obtain a printing paper having a drop water-absorption (in conformity with Japan TAPPI No.3) of 15-150 sheets.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **25.12.1997**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] **2939971**

[Date of registration] **18.06.1999**

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-13298

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 19/20			D 2 1 H 1/34	E
19/10				B

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平7-157632

(22) 出願日 平成7年(1995)6月23日

(71) 出願人 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子1丁目4番1号

(72) 発明者 高野 俊幸

東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙
株式会社中央研究所内

(72) 発明者 福田 基

東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙
株式会社中央研究所内

(72) 発明者 上堀 由紀子

東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙
株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 河澄 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸水性を改良した印刷用紙、新聞印刷用紙、並びにその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 吸水性を改良した印刷用紙、特に、新聞印刷用紙の提供。

【構成】 印刷用紙に、成分A（化工澱粉、あるいは澱粉）、成分B（カチオン性ポリアクリルアミド、あるいは両性ポリアクリルアミドなど）、および成分C（疎水性置換基を有するアニオン性ポリマー）の3者を主体とする吸水性コントロール組成物を含有する塗工層を設けることにより、目的とする印刷用紙を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 印刷用紙原紙に、下記の成分A、成分B、および成分Cの3成分を主体とする吸水性コントロール組成物を含有した塗工層を設けた印刷用紙。

成分A：化工澱粉、あるいは澱粉

成分B：1)非イオン性ポリアクリルアミド

2)カチオン性ポリアクリルアミド（第3級アミン基を有する水溶性ポリアクリルアミド）

3)カチオン性ポリアクリルアミド（第4級アンモニウム基を有する水溶性ポリアクリルアミド）

4)両性ポリアクリルアミド

上記1)～4)から、少なくとも一つ選ばれた水溶性ポリアクリルアミド

成分C：炭素数6～10の疎水性置換基を有すモノマーと、カルボキシル基またはスルホン酸基を有するモノマーとのアニオン性共重合体

【請求項2】 新聞印刷用紙原紙に、請求項1記載の成分A、成分B、および成分Cの3成分を主体とする吸水性コントロール組成物を含有した塗工層を設けた新聞印刷用紙。

【請求項3】 請求項2記載の成分Cが、スチレン/マレイン酸共重合体であることを特徴とする請求項2記載の新聞印刷用紙。

【請求項4】 請求項2記載の成分Cが、スチレン/アクリル酸共重合体であることを特徴とする請求項2記載の新聞印刷用紙。

【請求項5】 請求項2記載の成分Cが、 α オレフィン/マレイン酸共重合体であることを特徴とする請求項2記載の新聞印刷用紙。

【請求項6】 請求項2、請求項3、請求項4、あるいは請求項5記載の新聞印刷用紙において、その吸水性コントロール組成物の塗布量が、 $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ （片面当たり）の範囲にあることを特徴とする新聞印刷用紙。

【請求項7】 請求項2、請求項3、請求項4、あるいは請求項5記載の新聞印刷用紙において、その吸水コントロール組成物の配合比が、成分A：（成分B+成分C）＝10:1～10:10の範囲であり、かつ成分B：成分C＝40:60～60:40の範囲にあることを特徴とする新聞印刷用紙。

【請求項8】 請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、あるいは請求項6記載の新聞印刷用紙において、点滴吸水性（Japan TAPPI No.33に準拠、滴水量 $1 \mu\text{l}$ で測定）が15秒～150秒の範囲にある新聞印刷用紙。

【請求項9】 請求項1記載の吸水性コントロール組成物をゲートロールコーターを用いて、印刷用紙原紙に塗工層として設けた印刷用紙。

【請求項10】 請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、あるいは請求項7記載の新聞印刷用紙において、その吸水性コントロール組成物をゲートロールコーターを用いて、新聞印刷用紙原紙に塗工層として

設けた新聞印刷用紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、吸水性などが改良された印刷用紙、特に、新聞印刷用紙、およびそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、印刷技術は、オフセット印刷化、カラー印刷化、高速大量印刷化、自動化など大きな進歩を遂げてきている。これに伴い、印刷用紙に対しても、作業性、印刷適性の面から各種の物性の改良が求められている。

【0003】特に、新聞印刷用紙は、一般的に、メカニカルパルプや脱墨パルプ（以下、DIPと略す）を主体とする紙であり、中・下級紙に分類される紙でありながら、他方では、新聞印刷は、指定された時間帯の指定された時間内に、指定された部数を確実に印刷しなければならず、一般印刷用紙以上に厳しい品質を要求される紙である。この点では、新聞印刷用紙は、特殊な紙であり、紙の分類上も独自の分類がされている。最近の新聞印刷用紙は、軽量化、DIPの高配合化などが求められており、これらの点によるマイナス面を克服しながら、各種の改良を行う必要がある。そのような意味からすると、新聞印刷用紙の改良は、一般印刷用紙の改良とは、かなり次元の異なるものとなっている。

【0004】新聞印刷についても、近年、各種の要求（例えば、印刷の高速化の要求、カラー紙面の要求、多品種印刷の要求、自動化の要求など）の点から、新聞印刷へのコンピューターシステム導入の時期と相まって、凸版印刷からオフセット印刷への転換が急速にすすんできている。

【0005】このオフセット印刷の普及は、新聞印刷用紙に対して、凸版印刷用の新聞印刷用紙とは異なった品質を要求している。例えば、(1) 湿潤強度があり、水切れなどがなく、(2) 吸水性が適度に保たれていること、(3) 紙粉の発生がないことなどの品質である。要求されている品質の中でも、特に、吸水性の保持、言い換えれば吸水性コントロールは、重要な課題となっている。

【0006】一般印刷用紙では、吸水性コントロールは、例えば、サイズ剤などの薬品を内添、あるいは外添により添加して、印刷用紙にサイズ性を付与する方法などにより行われている。内添とは、いわゆるウェットエンドで、パルプスラリー中に薬品を添加し、抄紙と同時に紙内部に薬品を含有させる方法のことであり、外添とは、抄紙後、サイズプレス、あるいはゲートロールコーターなどに代表される塗工機を用いて、薬品を紙表面に塗布する方法である。

【0007】内添用のサイズ剤としては、酸性抄紙の場合、強化ロジンサイズ剤、エマルジョンサイズ剤、合成

系サイズ剤などが、中性抄紙の場合、アルキルケテンダイマー（AKD）、アルケニルコハク酸無水物（ASA）などが知られている。また、特開昭60-88196号公報、および特開平4-363301号公報などには、カチオン化デンプンとアルキルケテンダイマーから成るサイズ剤が開示されている。

【0008】また、外添用のサイズ剤（表面サイズ剤とも呼ばれる）としては、スチレン／マレイン酸系共重合体、スチレン／アクリル酸系共重合体などのアニオン性ポリマー；ロジン、トール油、およびフタル酸などのアルキド樹脂ケン化物、石油樹脂とロジンのケン化物などのアニオン性低分子化合物；スチレン系ポリマー、イソシアネート系ポリマーなどのカチオン性ポリマーなどが知られている。

【0009】これに対し、新聞印刷用紙における吸水性コントロールは、例えば、(a) サイズ剤、耐水化剤などの薬品の内添、(b) 原料配合の変更、(c) 抄紙条件の変更などにより対処しているのが現状である。

【0010】一方、新聞印刷用紙自体の最近の大きな流れとして、軽量化、DIPの高配合化などの流れがある。

【0011】新聞印刷用紙の軽量化については、例えば、1989年には、坪量 $46\text{g}/\text{m}^2$ の新聞印刷用紙が96%を占めていたのが、1993年には、坪量 $43\text{g}/\text{m}^2$ の新聞印刷用紙が約80%を占めるに至っている。このような軽量化は、新聞印刷用紙の不透明度の低下、紙力の低下などの問題を引き起こしている。一方、DIPの高配合化は、DIP由来の各種成分（微細繊維、填料、および顔料など）の増加を招いている。これらの成分の増加は、紙粉落ち、紙力の低下などの問題を引き起こしており、これらの問題も、DIPの配合率が増加するほど、重大な問題となっている。これらの新聞印刷用紙の傾向は、特に、表面強度の点で、大きなマイナス要因となっている。

【0012】したがって、オフセット印刷用新聞印刷用紙は、吸水性の改良に加えて、軽量化、DIPの高配合化によるマイナス面を克服しながら、表面強度の改良も行う必要があり、一般印刷用紙より格段に厳しい品質の改良を要求され、例えば、坪量 $46\text{g}/\text{m}^2$ 未満の新聞印刷用紙の改良は、坪量 $46\text{g}/\text{m}^2$ 以上の新聞印刷用紙の改良より非常に困難な課題となってきた。

【0013】新聞印刷用紙の表面強度の改良は、大別して非塗工での対策と塗工による対策の2つが知られている。非塗工での対策は、原料配合の変更、抄紙条件の変更、紙力増強剤の増量などによる方法であるが、もはやこれだけではオフセット印刷用新聞印刷用紙への厳しい品質要求に対応することは困難な状況である。これに対し、塗工による対策は、澱粉、化工澱粉（酸化澱粉、澱粉誘導体など）やポリビニルアルコール（以下、PVAと略す）などの表面処理剤を、新聞印刷用紙原紙に表面

塗工（外添）する方法であり、表面強度の改良に有効な手段となっている。そのため、新聞印刷用紙の場合、薬品を外添する方法は、表面強度の改良という面も無視できない要素である。

【0014】しかし、薬品を外添する方法において、薬品を多量に用いた場合、その薬品が水で湿潤された状態では粘着性を示すため、新聞印刷用紙の製造時あるいは印刷時に、ロールと紙とが剥がれにくい、あるいは印刷後の紙同士が滑りにくい等の粘着性に起因するトラブル（いわゆる「ネバリ」と呼ばれる現象）を起こす問題があった。そのため、薬品を外添する方法において、塗工品の剥離性について考慮する必要もあった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、新聞印刷用紙における吸水性コントロール対策のうち、一般印刷用紙でも用いられているサイズ剤などの薬品を内添する方法（内添サイズ）は、(1) 薬品を低濃度パルプスラリーに添加する必要がある。(2) パルプシートへの薬品の定着量が一定しない。（薬品の定着量が低い）(3) 循環白水を使用している、などの点から、薬品の添加量のコントロールが難しく、過剰添加の必要があった。この過剰添加は、紙力の低下、マシーントラブル、著しい白水系の汚れなどを引き起こしやすく、コスト、品質、操業性などの面から問題があった。

【0016】また、原料配合の変更や抄紙条件の変更することは、例えば、実機では原料の大きな変動などがあり、一時的対応策としてはともかく、長期的対応策としては、不適當であった。

【0017】表面強度対策として行われている澱粉、化工澱粉（酸化澱粉、澱粉誘導体など）、PVAなどの表面処理剤を外添する方法は、表面強度の点では、確かに効果があるが、吸水性を改良することはできなかった。

【0018】また、一般印刷用紙で用いられている表面サイズ剤を外添することも考えられる。しかし、これらの表面サイズ剤は、表面強度対策材料としての性格も必要であり、これらの表面サイズ剤は、澱粉、化工澱粉（酸化澱粉、澱粉誘導体など）、PVAなどに比べて、表面強度と吸水性をバランスよく改良することはできなかった。また、材料の経済性、および塗工品の剥離性の点で、満足の行くものではなかった。

【0019】そこで、本発明では、薬品の外添のみにより、吸水性、および表面強度の両方バランスよくを改良した印刷用紙、特に新聞印刷用紙と、その製造方法の提供を課題とした。

【0020】

【課題を解決するための手段】上記課題は、印刷用原紙上に、化工澱粉（あるいは澱粉）、カチオン性（あるいは両性）ポリアクリルアミド、およびアニオン性水溶性共重合体の3者を主体とする吸水性コントロール層を設けることにより解決を図った。この方法は、一般印刷用

紙においても有効であるが、とりわけ新聞印刷用紙に有効なので、以下新聞印刷用紙として説明する。

【0021】新聞印刷用紙原紙に、化工澱粉（例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉など）、澱粉、非イオン性ポリアクリルアミド、カチオン性ポリアクリルアミド（第3級アミン基、あるいは第4級アンモニウム基を有する水溶性ポリアクリルアミド）、および両性ポリアクリルアミドを単独で塗布しても、表面強度の向上を図ることができるものの、吸水性を改良することはできなかった。例えば、酸化澱粉を新聞印刷用紙原紙に、塗布量

0.5～1.0g/m²の範囲で塗布しても、後述の点滴吸水度法で数秒程度であった。

【0022】また、アニオン性の疎水基を有する共重合体単独の塗工は、剥離性に問題のないレベルで、吸水性を改良することはできなかった。

【0023】また、後に述べるが、本発明の吸水性コントロール層は、イオニックなコンプレックスによるものと考えられる。このようなコンプレックスを紙用薬品に応用した例としては、例えば、紙バ技協誌（VOL.45, No.2, (1991)245-249）に、アニオン性紙力剤と特殊なカチオン性紙力剤を混合して、高分子量のイオンコンプレックスを形成させた紙力増強剤を、バルブスラリーに添加する方法が記載されている。しかしながら、この方法は、あくまでも薬品を内添する方法であり、また吸水性の向上を目的としたものではない。また、特開昭60-119297号公報などにも、アニオン型疎水性サイズ剤とカチオン型保持剤による紙のサイズ方法がされている。しかしながら、この方法も、薬品を内添する方法であり、前述のような内添に伴う諸問題を解決することはできない。

【0024】一方、特開昭52-148211号公報、特開昭56-118995号公報、特開平3-54609号公報などに、アニオン性樹脂、およびカチオン性樹脂を含有する塗布液を用いた表面サイジング方法などが開示されている。特開昭52-148211号公報では、アニオン性樹脂、およびカチオン性樹脂を含有する塗布液を用いた段ボール用強化中芯紙の製造方法について記載されている。しかしながら、この方法は、主として、圧縮強度、および剛度の改良を図ったものであり、特に、吸水性の向上を目的としたものではない。また、この方法では、塗布量も10g/m²程度であり、一般印刷用紙に適応されるには、ほど遠いレベルである。特開昭56-118995号公報では、例えば、酸化澱粉、塩化ビニリデン/アクリルアミド共重合体、ポリエチレンイミンから成る表面サイズ剤を用いる耐油紙の製造方法が記載されている。しかしながら、耐油紙が、油に対する抵抗性がもたられる紙であるのに対し、本発明の印刷用紙はオフセット印刷における高速印刷に対応して、油（言い換えれば、インク）に対しての吸収性が求められる紙であり、全く正反対の技術である。また、特開昭56-118995号公報では、ケテン2量

体、カチオン化澱粉、およびアニオン性重合体の3者から成る表面サイジング剤が開示されているが、摩擦係数の低下の問題がある。

【0025】さらに、特開昭62-122781号公報、および特開昭62-146674号公報などには、塩基性ポリマーと酸性ポリマーとのポリマーコンプレックスを含有するインク受容層を有するインクジェット記録用被記録材が開示されている。しかし、これらの公報では、両ポリマーは、ジメチルホルムアミドなどの有機溶媒に溶解して、塗布液としているため、一般印刷用紙に適応するのは困難である。また、インクジェット記録用被記録材は、水-多価アルコール混合系から成るインクに対する受容性（言い換えれば、吸収性）を要求されるものであり、本発明で求めている吸水度とは、異なるものである。

【0026】しかしながら、本発明者らは、化工澱粉、あるいは澱粉と、特定のポリアクリルアミド、およびアニオン性の疎水基を有する共重合体の3者を組み合わせることによりはじめて、外添のみにより吸水性を改良し、かつ表面強度と剥離性をバランスよく改良した新聞印刷用紙が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0027】すなわち、本発明は、紙表面に、下記の成分A、成分B、および成分Cの3成分を主体とする吸水性コントロール組成物を含有した塗工層を設けた新聞印刷用紙に関する。

【0028】成分A：化工澱粉、あるいは澱粉

成分B：1)非イオン性ポリアクリルアミド

2)カチオン性ポリアクリルアミド（第3級アミン基を有する水溶性ポリアクリルアミド）

3)カチオン性ポリアクリルアミド（第4級アンモニウム基を有する水溶性ポリアクリルアミド）

4)両性ポリアクリルアミド

上記1)～4)から、少なくとも一つ選ばれた水溶性ポリアクリルアミド

成分C：炭素数6～10の疎水性置換基を有すモノマーと、カルボキシル基またはスルホン酸基を有するモノマーとのアニオン性共重合体

本発明の吸水性コントロール組成物は、上記成分A、B、Cの3成分を主体として構成される。

【0029】本発明の吸水性コントロール組成物で用いられる成分Aは、化工澱粉、あるいは澱粉であり、また、化工澱粉と澱粉の混合物でもよい。化工澱粉については、例えば、“中村道徳、鈴木繁男編：澱粉科学ハンドブック、（株）朝倉書店、1977年、p496-522”などに詳しいが、本発明で使用される化工澱粉としては、変性澱粉（過硫酸アンモニウム（APS）変性澱粉、酵素変性澱粉、特開昭60-28475公報記載の熱化学変性用澱粉、特開平163471号公報記載の熱化学変性用澱粉など）、アルファー化澱粉、酸化澱粉、澱粉誘導体（エステル化澱粉、エーテル化澱粉、架橋澱粉など）、グラフト化澱粉

などが挙げられる。本発明では、これらの澱粉は、単独で用いてもよいし、2種類以上混合して使用してもよい。これらの中でも、ゲートロール塗工適性、すなわち(a) 溶液濃度が高く低粘度である、(b) 耐老化性が高い、(c) フィルム形成能に優れるなどの性質を有するものがよく、酸化澱粉、エーテル化澱粉などがより好ましい。

【0030】本発明の吸水性コントロール組成物で用いられる成分Bは、カチオン性を有する特定の水溶性ポリアクリルアミド（以下、PAMと略す）であり、非イオン性PAM、カチオン性PAM（第3級アミン基および/または第4級アンモニウム基を有するPAM）、両性PAMが含まれる。非イオン性PAMは、アミド構造の一部がアミディニウム（ $-\text{CONH}_3^+$ ）の形で存在し、若干のカチオン性を帯びていると考えられるので、本発明で用いられる成分Bとして、使用することが可能である。また、成分Bとしては、各PAM単独でもよいし、混合して用いてもよい。

【0031】成分Bとして用いられる各PAMは、対応するモノマーを、従来公知の方法、例えば、水溶液重合法、溶媒重合法、逆相乳化重合法、沈殿重合法、懸濁重合法などの方法で、重合、あるいは共重合させればよい。

【0032】成分Bとして使用される非イオン性PAMとしては、例えば、(メタ)アクリルアミド（ここで、(メタ)はメタがある場合も含むという表示として使用し、(メタ)アクリルアミドとは、メタアクリルアミドおよび/またはアクリルアミドを意味する。以下、同様とする）の重合体、あるいは共重合体、(メタ)アクリルアミドと共重合可能な非イオン性モノマーと(メタ) 30
アクリルアミドの共重合体などが挙げられる。

【0033】また、成分Bとして用いられるカチオン性PAM、および両性PAMは、カチオン性残基として、第3級アミン基および/または第4級アンモニウム基を有するPAMのことである。基本的に、カチオン性残基以外にアニオン性残基を有していないPAMが、カチオン性PAMであり、他方、カチオン性残基以外にアニオン性残基を有するPAMが両性PAMである。これらのPAMの中のカチオン性残基の比率は、0.1モル%以上であることが望ましい。カチオン性残基の比率は、0.1 40
モル%未満であると、吸水性コントロールの効果が若干弱くなる傾向がある。

【0034】カチオン性残基をPAMに導入する方法としては、例えば、(a) 第3級アミン基、あるいは第4級アンモニウム基を有するモノマーを共重合させる方法、(b) PAMのポリマーをマンニッヒ反応を利用して変性させる方法、(c) PAMのポリマーをホフマン分解反応を利用して変性させる方法、(d) 第3級アミン基を有するモノマーを共重合させた後、アルキル化、アリール化などの反応により、第4級アンモニウム基に変換する方 50

法などが挙げられる。

【0035】(a) の共重合させる方法では、(メタ)アクリルアミドとカチオン性モノマー（第3級アミン基、あるいは第4級アンモニウム基を有するモノマー）を用いて共重合させればよい。この方法において、用いられる第3級アミン基を有するモノマーとしては、例えば、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-メチル、N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジフェニルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジンなどが挙げられる。

【0036】また、使用可能な第4級アンモニウム基を有するモノマーとしては、(メタ)アクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ)アクロイルオキシエチルトリエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジエチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドプロピルトリエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムサルフェートなどが例示される。

【0037】この共重合させる方法では、本発明に支障のない範囲で、さらに、(メタ)アクリルアミド、あるいは上述のカチオン性モノマーと共重合可能なモノマーを使用してもよい。共重合可能なモノマーとしては、例えば、エチレン、ブタジエン、スチレン、 α -メチルスチレン、イソブレン、プロピレン、酢酸ビニル、ビニルカルバゾール、ビニルピロリドン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル、N-メチロール化(メタ)アクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、エチレンジ(メタ)アクリレート、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ムコン酸、クロトン酸、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、エチレンスルホネートのナトリウム塩、p-スチレンスルホネートのナトリウム塩、ビニルベンジルスルホニウム塩、ビニルベンジルホスホニウム塩などが挙げられる。

これらのモノマーのうち、アクリル酸、イタコン酸などのアニオン性モノマーを使用すれば、両性PAMを得ることが可能である。

【0038】(d)の第3級アミン基から第4級アンモニウム基への変換する方法において、用いられるアルキル化剤としては、例えば、ジメチル硫酸、塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、塩化ベンジル、臭化ベンジルなどが挙げられる。

【0039】本発明の成分Bとして使用されるPAMは、1万～400万程度の重量平均分子量であることが適当であり、さらに望ましくは5万～100万の範囲が望ましい。分子量が1万より小さい場合、成分BのPAMは、十分な被膜形成を行えず、表面強度、および吸水性コントロールの点で好ましくない。他方、分子量が400万より大きい場合、そのPAMの粘性が高くなり、操業上の問題を生じる恐れがある。

【0040】成分Bとして用いられるPAMの中でも、カチオン性PAM（第3級アミン基および／または第4級アンモニウム基を有するPAM）、および両性PAMが、吸水性コントロール（吸水性付与）の点では、非イオン性PAMに比べて、より望ましい。というのは、非イオン性PAMでは、一部存在するアミディニウム構造に由来するカチオン性が微弱であるためである。また、カチオン性PAMと両性PAMを比較すると、高い吸水性を得たい場合は、カチオン性PAMがより好ましい。

【0041】本発明の吸水性コントロール組成物で用いられる成分Cは、アニオン性モノマー（カルボキシル基、もしくはスルホン酸基を有するモノマー）と炭素数6～10個から構成される疎水性置換基を有するモノマーとの共重合体のことである。

【0042】カルボキシル基、もしくはスルホン酸基を有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ムコン酸、クロトン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、エチレンスルホン酸などが挙げられる。

【0043】疎水性置換基を有するモノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、（メタ）アクリル酸エステル、マレイン酸エステル、オレフィン類（例えば、オクテン、デセンなど）などが挙げられる。

【0044】この共重合体において、アニオン性モノマーと疎水性置換基を有するモノマーの比率は、60：40～10：90の範囲が望ましい。アニオン性モノマー、および疎水性置換基を有するモノマーは、各々、少なくとも1種類以上用いられたい。

【0045】また、この共重合体では、本発明に支障のない範囲で、上述のアニオン性モノマーおよび／または疎水性置換基を有するモノマーと重合可能なアニオン性、もしくは非イオン性モノマーと少量共重合させてもよい。

【0046】この共重合体の製造方法としては、例えば、水溶液重合法、溶媒重合法、逆相乳化重合法、沈殿重合法、懸濁重合法などの方法を挙げることができる。

【0047】この共重合体は、言葉を変えれば、アニオン性親水性ポリマーであり、その酸価が50～500の範囲にあることが好ましく、さらに限定するならば、100～300の範囲にあることが望ましい。酸価が50より小さい場合、その共重合体は、水溶性が十分でなく、かつ成分Bとの相互作用が弱く、そのため好ましくない。また、酸価が500より大きい場合、その共重合体は、アニオン性が強すぎて、よくない。

【0048】さらに、この共重合体は、0.1万～300万程度の重量平均分子量であればよく、さらに望ましくは0.1万～10万の範囲が望ましい。分子量が0.1万より小さい場合、成分Cの共重合体が十分な被膜形成を行えず、表面強度、および吸水性コントロールの点で好ましくない。他方、分子量が300万より大きい場合、塗工液の高粘度などに由来する操業上の問題を生じる恐れがある。

【0049】成分Cとして用いられる共重合体は、具体的に述べると、スチレン／（メタ）アクリル酸共重合体、スチレン／（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン／マレイン酸共重合体、スチレン／マレイン酸アルコールエステル共重合体、オレフィン／マレイン酸共重合体などを挙げることができる。これらの中でも、スチレン／（メタ）アクリル酸共重合体、スチレン／（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸エステル共重合体、およびオレフィン／マレイン酸共重合体が、吸水性付与の点で、より好ましい。また、特に、親水性置換基と疎水性置換基のバランスが優れている点で、スチレン／（メタ）アクリル酸共重合体、およびスチレン／（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸エステル共重合体がより望ましい。

【0050】本発明の吸水性コントロール組成物は、前述したように、成分A、B、Cの3成分を主体として構成される。この組成物の各成分の比率（重量比）は、製造される新聞印刷用紙に対して、求められる吸水性の程度、剥離性の程度、あるいはこの組成物の塗布量にも依存するため、必ずしも限定できるものではない。しかしながら、あえて限定すれば、成分Aと、残り2成分（成分B＋成分C）の比率（A：（B＋C））が、10：0.3～0.3：10の範囲にあり、かつ成分Bと成分Cの比率（B：C）が、20：80～80：20の範囲にあればよく、経済性も考慮すると、さらに望ましくは、A：（B＋C）＝10：1～10：10の範囲で、かつB：C＝40：60～60：40の範囲がよい。

【0051】本発明で用いられる吸水性コントロール組成物は、成分A、B、およびCの3者のみから構成されればよく、後述の塗布量領域では、それらだけでも良好

な剥離性を得ることが可能である。しかし、さらに剥離性を向上させるため、言い換えれば、ネッバリ対策のために、本発明に支障のない範囲（例えば、吸水性に悪影響を与えない、塗工時の泡立ちが塗工に問題ないレベルであるなど）で、少量の粘着防止剤を添加してもよい。剥離成分としては、例えば、特公昭63-58960号公報記載のモノアルケニルコハク酸塩、特開平6-57688号公報記載の有機フルオロ化合物から成る粘着防止剤、特開平6-192995号公報記載の置換コハク酸および／または置換コハク酸誘導体を有効成分とする粘着防止剤などが挙げられる。粘着防止剤の添加率は、5%以下（重量%）が適当である。添加率が5%より高い場合、塗工時の泡立ちの問題などを引き起こす恐れがある。

【0052】本発明の吸水性コントロール組成物は、基本的に、他のバインダー的な成分を併用する必要はないが、本発明に支障のない範囲（特に、剥離性に対して差支えない範囲）で、そのような成分を少量含有させる場合もある。他のバインダー的な成分として、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース類；スチレン／ブタジエン共重合体、スチレン／アクリロニトリル共重合体、スチレン／ブタジエン／アクリル酸エステル共重合体などのラテックス類；完全ケン化PVA、部分ケン化PVA、アミド変性PVA、カルボキシ変性PVA、スルホン酸変性PVAなどのPVA類；シリコン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂などの各種樹脂類などが挙げられる。特に、PVA類は、紙に塗布した時に、湿潤時の紙の粘着性を上げる傾向にあるので、併用する際には、その併用量について十分な注意が必要である。

【0053】また、本発明の吸水性コントロール組成物は、本発明に影響のない範囲で、防腐剤、消泡剤、紫外線防止剤、蛍光増白剤、粘度安定剤などの助剤や填料を含有してもよい。

【0054】本発明で用いる新聞印刷用紙原紙は、グラウンドバルブ（GP）、サーモメカニカルバルブ（TMP）、セミケミカルバルブなどのメカニカルバルブ（MP）、クラフトバルブ（KP）に代表されるケミカルバルブ（CP）、およびこれらのバルブを含む故紙を脱墨して得られる脱墨バルブ（DIP）、および抄紙工程からの損紙を離解して得られる回収バルブなどを、単独、あるいは任意の比率で混合したものである。本発明の効果が顕著なのは、坪量46g/m²未満に抄造した原紙である。坪量46g/m²以上の原紙の場合、その原紙は、表面強度を十分に持っていると考えられ、またオフセット印刷時における湿し水に起因する用紙の寸法変化、あるいは強度低下も無視できる程度であると考えられるので、必ずしも、薬品の外添により吸水性、および表面強度の両者を同時に改良する必要はない。また、DIPの配合率については、任意の範囲（0～100%）で配合す

ればよい。最近のDIPの高配合化の流れからすると、30～70%の範囲がより好ましい。

【0055】この新聞印刷用紙原紙は、必要に応じて、ホワイトカーボン、クレー、シリカ、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム、合成樹脂（塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、メラミン系樹脂、スチレン／ブタジエン系共重合体系樹脂など）などの製紙用填料；ポリアクリルアミド系高分子、ポリビニルアルコール系高分子、カチオン化澱粉、尿素／ホルマリン樹脂、メラミン／ホルマリン樹脂などの紙力増強剤；アクリルアミド／アミノメチルアクリルアミドの共重合体の塩、カチオン化澱粉、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキサライド、アクリルアミド／アクリル酸ナトリウム共重合体などのろ水性／歩留まり向上剤；硫酸アルミニウム（硫酸バンド）、紫外線防止剤、退色防止剤などの助剤などを含有してもよい。しかし、これらの薬剤の添加量は、外添による吸水性コントロールを損なわない範囲で行う必要がある。この原紙の物性は、オフセット印刷機で印刷できるものである必要があり、通常の新聞印刷用紙程度の引張り強度、引裂き強度、伸びなどの物性を有するものであればよい。

【0056】また、この新聞印刷用紙原紙は、内添サイズを施したものをを用いてもよい。しかしながら、本発明では、前述したような内添に伴う問題を解決する意味もあるので、どちらかと言えば、内添サイズ剤を施していない原紙を用いた方が、本発明の効果をより発揮させることができる。吸水性の点から考えれば、後述の点滴吸水度法で言えば、点滴吸水度が10秒以下である原紙を用いればよい。

【0057】本発明の吸水性の改良された新聞印刷用紙は、前述の新聞印刷用紙原紙の片面、あるいは両面に、前述の吸水性コントロール組成物を塗工機により外添することにより製造される。

【0058】新聞印刷用紙のようなサイズ性の低い用紙の紙面の吸水性の評価方法として、2つの方法が知られている。1つの方法は、Japan TAPPI No.33に準拠した点滴吸水度法である。この方法は、紙面に水1μlを滴下し、水滴が紙面に吸収されるまでの時間を測定する方法である。もう1つの方法は、接触角を測定する方法（接触角法）である。本発明では、水5μlを滴下し、一定時間（5秒）経過後の水滴の接触角を測定する方法とした。吸水性が高い（耐吸水性である）ほど、点滴吸水度法では、吸収時間が長くなり、接触角法では、接触角が大きく、また長時間保持される。

【0059】本発明の吸水性コントロール組成物を含有する塗工層を、新聞印刷用紙原紙に設けることにより、点滴吸水度法で10秒から600秒にわたる広い範囲で吸水性を制御することが可能である。また接触角法で言うと、前述の方法で、接触角が75～95度の範囲で吸水性をコントロールすることができる。すなわち、新聞印刷用

紙の吸水性は、各成分の種類、各成分の配合比、組成物の塗布量などにより、所定の吸水性にコントロールすることが可能である。

【0060】吸水性の程度については、製品に求められる仕様により、適宜決定されればよく、特に限定されるものではない。しかし、あえて限定すれば、点滴吸湿度法で15秒～150秒の範囲がより好ましい吸水性の程度である。

【0061】本発明の吸水性コントロール組成物は、その塗布量が $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ （片面あたり）の範囲で、有効にその効果を発揮する。塗布量が 0.05 g/m^2 未満では、吸水性コントロール組成物が十分なバリアー層を形成できないためか、吸水性を改良することができない。他方、塗布量を 1.0 g/m^2 より高くしても、剥離性が悪化する（ネッパリ現象が生ずる）という不都合が生じる。また、コスト的にも不経済である。新聞印刷用紙への適用を考えた場合、表面強度、剥離性などを総合的に考慮すれば、本発明の吸水性コントロール組成物の塗布量は、 $0.1 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ （片面あたり）の範囲が望ましい。当然のことながら、塗布量は、新聞印刷用紙に対して求められる吸水性の程度に応じて決定されるべきであり、その範囲に、特に限定されるものではない。また、求められる吸水性の程度に応じて、できるだけ少ない塗布量で、吸水性を付与させることが望ましいことは、言うまでもない。

【0062】塗工機としては、サイズプレス、バーコーター、エアナイフコーター、ゲートルールコーター、ブレードロッドメタリングコーターなどが挙げられる。これらのコーターの中でも、ゲートルールコーター、ブレードロッドメタリングコーターなどの転写型のコーターが好ましく、さらには、ゲートルールコーターが最も望ましい。転写型のコーターによる塗工方式は、例えば、サイズプレスによる方式が、原紙を一旦ロール間に存在する塗工液のポンド（液溜まり）に浸せきさせる方式であるのに対し、あらかじめ所望の塗布量に相当する塗料を一定の厚さの膜としてロール表面に形成し、その塗料膜を原紙に塗布する方式である。そのため、この転写型コーターによる方式では、非常に効率よく原紙表面に塗料を塗布することが可能である。本発明の新聞印刷用紙では、前述したように、塗布量が低いので、転写型のコーター（特に、ゲートルールコーター、ブレードロッドメタリングコーター）を用いるのが効果的である。

【0063】また、本発明の吸水性コントロール組成物は、特に、ゲートルールコーターを用いる方式の時、その効果を大きく発揮する。すなわち、本発明の吸水性コントロール組成物は、ゲートルールコーターによる塗工方式を用いることにより、前述の塗布量領域で、効率よく、吸水性を改良することができる。

【0064】コーターのメンテナンスなどを考えると、本発明の新聞印刷用紙では、ゲートルールコーター

による両面塗工が最も望ましい。当然のことながら、生産性の点から、コーターは、オンマシーンコーターが望ましいのは言うまでもない。

【0065】すなわち、本発明の吸水性コントロール組成物は、点滴吸湿度で10秒以下の新聞印刷用紙原紙に、塗布量 $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ の範囲で、ゲートルールコーターにより塗布すればよい。

【0066】新聞印刷用紙の場合、用紙の表面が均一でなく、外添により、低塗布量領域で、用紙表面に吸水性のバリアー層を設けることが困難であるとされている。しかしながら、本発明の吸水性コントロール組成物は、比較的低塗布量で、その効果が得られるという優れた特徴がある。また、この組成物は、フェルト面の方がワイヤー面と比較して、少ない塗布量で、吸水性を向上させることが可能である。

【0067】また、本発明の吸水性コントロール組成物を含有する塗工層を、新聞印刷用紙原紙に設けても、摩擦係数の低下は認められない。例えば、一般に、アニオン性スチレン/酸モノマー共重合体は、サイズプレスにより紙に塗工した場合、その塗工紙の動/静摩擦係数を低下させることが知られている。しかし、本発明の吸水性コントロール組成物は、そのような傾向は認められず、特に、防滑剤を配合させる必要はない。本発明の新聞印刷用紙の動摩擦係数は、 $0.40 \sim 0.70$ の範囲にあることが望ましい。

【0068】本発明の吸水性コントロール組成物を主成分とする塗工液は、ゲートルールコーター適性にも優れている。例えば、酸化澱粉を単独でゲートルールコーターで塗工した場合、塗工品に、すじ状のパターンがかなり認められるのに対して、本発明で用いられる塗布液を塗工した場合、そのようなすじ状のパターンがほとんど認められず、より均一に塗布することが可能である。

【0069】本発明の新聞印刷用紙は、吸水性を広い範囲でコントロールすることが可能なので、印刷時に使用される各種インクに幅広く対応することができる。例えば、油性インク中に湿し水を混入させたエマルジョンインクなどの特殊インク、水なし平版用のタック性の高いインクなどへの対応も考えられる。

【0070】前述したように、新聞印刷用紙の改良は、一般印刷用紙と比較して、困難である。そのため、一般印刷用紙用の技術を、新聞印刷用紙用の技術に直接転用するには無理がある。しかしながら、逆に、新聞印刷用紙用の技術を一般印刷用紙用の技術に転用するのは、比較的簡単である。それ故、本発明の吸水性コントロール組成物は、新聞印刷用紙に限らず、一般印刷用紙に適応することも可能であり、同様な効果（例えば、吸水性の改良など）を得ることができる。

【0071】本発明の吸水性コントロール組成物を用いることにより、操業上の問題を生じやすい内添サイズを行うことなく、サイズ性の異なる多品種の銘柄の印刷用

紙を容易に製造することが可能である。また、この印刷用紙は、表面強度も同時に改良されている。

【0072】

【作用】印刷用紙原紙、特に新聞印刷用紙原紙に、3成分（成分A、B、およびC）を主成分とする吸水性コントロール組成物を、ゲートロールコーターを用いて、0.05～1.0g/m²の範囲の低塗布量領域で塗布することにより、吸水性、および表面強度に優れた高速オフセット印刷に適した用紙を得ることができる。

【0073】その理由については、明確な理由は、未だ解明されていないが、以下のように推定される。

【0074】本発明の吸水性コントロール組成物は、原紙に塗工、次いで乾燥される際、吸水性をコントロールすることが可能な疎水性コンプレックス被膜を形成するたまたまと考えられる。すなわち、成分B（カチオン性PAM）、および成分C（疎水性基を有するアニオン性水溶性ポリマー）が、イオニックなコンプレックスを形成し、ついには疎水性置換基を外側に向けて配向した被膜を作り、紙表面に疎水性バリアー層が得られるものと考えられる。

【0075】また、成分A（化工澱粉、あるいは澱粉）は、成分BおよびCが構成する疎水性コンプレックスを紙表面上に、薄く均一に広げるのに役立っており、疎水性バリアー層の形成を促進し、表面強度を向上させる働きもあると思われる。吸水性の改良という点のみを考えれば、成分BおよびCの2成分の塗工でも行えることもできるが、成分Aを用いることにより、2成分の塗工の場合より、成分BおよびCの使用量を削減することが可能であり、コスト的にも有利である。成分B、および成分Cは、前述したように、イオニックなコンプレックスを形成し、吸水性の向上に寄与していると思われる。見方を変えれば、成分Bは、紙表面上で、成分C（疎水性基を有するアニオン性水溶性ポリマー）を、イオニック、あるいは化学的面などから保持しているとも考えられる。

【0076】

【実施例】以下、本発明を、合成例、実施例、および比較例に従って、詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、説明中、部、およびパーセントは、それぞれ重量部、および重量パーセントを示す。

【0077】〈新聞印刷用紙原紙の製造〉DIP35部、TMP30部、GP20部、KP15部の割合で混合離解し、フリーネスを200に調製した混合パルプをベルベフォーマー型抄紙機にて、抄紙速度1000m/minで抄紙し、坪量43g/m²の未サイズ、ノーカレンダーの新聞印刷用紙原紙を得た。（点滴吸水度＝5秒）

【0078】〈成分Bの合成〉

【合成例1】 B-1の合成（カチオン性PAM）

還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、N,N-ジエチルア

ミノエチルメタアクリレート（7.8g）、40%アクリルアミド水溶液（168.6g）、および水（300g）を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液（10g）、および亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液（2g）を加え、85℃で0.5時間反応させた後、冷却して、ポリマー（B-1）を得た。このポリマーの重量平均分子量は、22万であった。

【0079】【合成例2】 B-2の合成（カチオン性PAM）

還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、N,N-ジエチルアミノエチルメタアクリレート（15.6g）、40%アクリルアミド水溶液（160.8g）、および水（300g）を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液（10g）、および亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液（2g）を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー（B-2）を得た。このポリマーの重量平均分子量は、72万であった。

【0080】【合成例3】 B-3の合成（カチオン性PAM）

還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、N,N-ジエチルアミノプロピルメタアクリルアミド（7.8g）、40%アクリルアミド水溶液（168.6g）、および水（300g）を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液（15g）、および亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液（3g）を加え、85℃で3時間反応させた後、冷却して、ポリマー（B-3）を得た。このポリマーの重量平均分子量は、220万であった。

【0081】【合成例4】 B-4の合成（カチオン性PAM）

還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、80%メタアクリルオキシトリメチルアンモニウムクロライド水溶液（13g）、40%アクリルアミド水溶液（168.6g）、および水（300g）を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液（10g）、および亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液（2g）を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー（B-4）を得た。このポリマーの重量平均分子量は、65万であった。

【0082】【合成例5】 B-5の合成（両性PAM）

還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、60%メタアクリルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド水溶液（22.5g）、40%アクリルアミド水溶液（160g）、80%アクリル酸水溶液（4.5g）、および水（50g）を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液（10g）、および亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液（2g）を加え、85℃で0.5時間反応させた後、冷却して、ポリマー（B-5）を得た。このポリマーの重量平均分子量は、6万であった。

【0083】[合成例6] B-6の合成(両性PAM)

還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、60%メタアクリルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド水溶液(22.5g)、40%アクリルアミド水溶液(200g)、および80%アクリル酸水溶液(3.5g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)、および亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で1.5時間反応させた後、冷却して、ポリマー(B-6)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、125万であった。

【0084】[合成例7] B-7の合成(両性PAM)

還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、60%アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド水溶液(23.6g)、40%アクリルアミド水溶液(200g)、80%イタコン酸水溶液(4.0g)、および水(30g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)、および亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(B-7)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、82万であつた。

C-1: スチレン・マレイン酸共重合体 重量平均分子量=13000

C-2: スチレン・アクリル酸共重合体 重量平均分子量=39000

C-3: αオレフィン・マレイン酸共重合体 重量平均分子量=25000

*C-2の酸化値は、230である。

【0088】〈新聞印刷用紙の製造〉

[実施例1~20] 化工澱粉(酸化澱粉(商品名: SK-20/日本コーンスターチ(株)製)、あるいはエーテル化澱粉(商品名: PG-280/Penford Products Co.製))の糊液に、成分B用のポリマー(B-1~B-8)の溶液、および成分C用ポリマー(C-1~C-8)の溶液を所定の配合比(表1参照)で加え、塗布液(固形分濃度7~15%)を調製した。この塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙に、メイヤーバーで塗布した。塗布後、カレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0089】[比較例1~8] 表2に示した成分、およびその配合比で、塗布液(固形分濃度7~15%)を調製した。この塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙に、メイヤーバーで塗布した。塗布後、カレンダー処理を行い、比較例用の新聞印刷用紙を得た。

【0090】実施例1~20、および比較例1~8の新聞

*た。

【0085】[合成例8] B-8の合成(ノニオン性(弱カチオン性PAM))

還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、40%アクリルアミド水溶液(177.8g)、および水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)、および亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(B-8)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、85万であった。

【0086】[合成例9] B-9の合成(アニオン性PAM)

還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、80%アクリル酸水溶液(5.2g)、40%アクリルアミド水溶液(174.0g)、および水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)、および亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(B-9)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、92万であった。

【0087】〈成分Cについて〉成分Cについては、以下の3種類のポリマーを用いた。

印刷用紙について、塗布量、点滴吸湿度を測定した。その結果を表1、表2に示す。

【0091】・塗布量の測定: サンプル(100cm²)を裁断し、蒸留水50ml中に加え、沸騰湯浴中で1時間保持し、澱粉の抽出を行った。その抽出液を濾過した後、濾液を100mlに希釈し、その中の10mlをサンプリングし、2N塩酸2.5ml、ヨウ化カリウム/ヨウ素溶液2.5mlを加え、全量を50mlにする。580nmの吸光度を測定し、予め作成した検量線より澱粉量を測定した。塗布量は、得られた澱粉量と塗布液の配合比より逆算して求めた。

・点滴吸湿度の測定: Japan TAPPI No.33(吸収性の紙の吸水速度試験方法)に準じて、滴下水量1μlで測定した。

【0092】

【表1】

表 1

例示No.	成分A	成分B	成分C	配合比 A : B : C	塗布量 (g/m ²)	吸水度 (秒)
実施例 1	SK-20	B-1	C-1	10: 1: 1	0.3	19
実施例 2	SK-20	B-1	C-1	10: 1: 1	0.6	82
実施例 3	SK-20	B-2	C-2	10:0.5:0.5	0.4	16
実施例 4	SK-20	B-2	C-2	10:0.5:0.5	0.6	70
実施例 5	SK-20	B-2	C-3	10: 5: 5	0.3	200
実施例 6	SK-20	B-3	C-1	10:0.4:0.6	0.8	68
実施例 7	SK-20	B-4	C-2	10: 5: 5	0.2	33
実施例 8	SK-20	B-4	C-2	10: 5: 5	0.5	250
実施例 9	SK-20	B-5	C-2	10: 1: 1	0.4	38
実施例 10	SK-20	B-5	C-2	10: 1: 1	0.6	113
実施例 11	SK-20	B-5	C-3	10:2.5:2.5	0.4	44
実施例 12	SK-20	B-6	C-1	10: 2: 2	0.3	29
実施例 13	SK-20	B-6	C-2	10: 2: 2	0.6	66
実施例 14	SK-20	B-6	C-3	10: 2: 2	0.3	22
実施例 15	SK-20	B-7	C-1	10: 1: 1	0.6	71
実施例 16	SK-20	B-7	C-2	10: 1: 1	0.4	37
実施例 17	SK-20	B-8	C-1	10: 1: 1	0.6	20
実施例 18	SK-20	B-8	C-2	10: 1: 1	0.4	16
実施例 19	PG-280	B-4	C-2	10: 1: 1	0.3	30
実施例 20	PG-280	B-4	C-2	10: 5: 5	0.5	224

吸水度=点滴吸水度

【表2】

表 2

例示No.	成分A	成分B	成分C	配合比 A : B : C	塗布量 (g/m ²)	吸水度 (秒)
比較例 1	SK-20	B-1	C-1	10: 1: 1	0.04	5
比較例 2	SK-20	B-1	C-1	10:10: 2	0.5	5
比較例 3	SK-20	B-9	C-1	10: 2: 2	0.5	6
比較例 4	SK-20	B-9	C-2	10: 2: 2	0.6	6
比較例 5	SK-20	B-9	C-3	10: 2: 2	0.4	6
比較例 6	SK-20	B-4	なし	10: 2: 0	0.5	5
比較例 7	SK-20	なし	C-2	10: 0: 2	0.3	6
比較例 8	SK-20	なし	なし	10: 0: 0	0.4	5

吸水度=点滴吸水度

【実施例21~28】表3に示した成分、およびその配合比で、塗布液（固形分濃度7~15%）を調製した。この塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙に、ゲートロールテストコーターで、塗工速度300m/minで、所定の塗布量範囲で塗工した。塗工後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0093】【比較例9~14】表3に示した成分、およびその配合比で、塗布液（固形分濃度7~15%）を調製した。この塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙に、メイヤーバーで塗布した。塗布後、カレンダー処理を行い、比較例用の新聞印刷用紙を得た。

【0094】実施例21~28、および比較例9~14の新聞印刷用紙について、塗布量、点滴吸水度、接触角、ネッパリ強度、表面強度A（ブリュフバウ印刷試験機による印刷強度）、および表面強度B（FRT（Fiber rising test））を測定した。その結果を表3に示す。

【0095】・接触角の測定：Dynamic Absorption Tester 1100 DAT（Fibro 社製）を用いて、滴下水量5μlで5秒後の接触角を測定した。

・ネッパリ強度の測定：新聞印刷用紙を4×6cmに2枚切り取り、塗工面を温度20℃の水に5秒間浸せき後、塗工面同士を密着させた。外側両面に新聞印刷用紙原紙を重ね、50kg/cm²の圧力でロールに通し、25℃、60%RHで24時間調湿した。3×6cmの試料片とした後、引っ張り試験機で、引っ張り速度30mm/minの条件で測定を行った。測定値が大きいくほど、剥がれにくい（逆の言い方をすると、粘着性が強い）ことを意味する。本発明の新聞印刷用紙では、ネッパリ強度が25.0g/3cm以下のものを、“剥離性が良好である”とした。

・表面強度の測定：表面強度は、2種類の測定方法、すなわちブリュフバウ印刷試験機による印刷強度の測定、およびFRT（Fiber rising test）の測定を行い、測

定値が両方とも良いものを“表面強度に優れている”とした。

・表面強度A（ブリュフバウ印刷試験機による印刷強度）

ブリュフバウ印刷試験機のゴムロールに紅インキ（大日本インキ化学工業（株）製）をのせ、新聞印刷用紙（印刷面積：4×20cm）に、印圧：15N/m、印刷速度：6.0m/secで塗布した。塗布時におけるゴムロールと新聞印刷用紙が剥がれる際の繊維の立上りの個数を、顕微鏡で測定した。測定値が小さいほど、表面強度が強いことを意味する。本発明では、繊維の立上りの個数が20以下を*

* “表面強度に優れている”とした。

・表面強度B（FRT）

新聞印刷用紙をマシン方向に、300mm×幅35mmに切り取り、表面解析装置FIBR 1000（Fibro system AB 製）を用いて、一定面積（1m²）における繊維の0.1mmより長い毛羽立ちの数を求めた。測定値が小さいほど、表面強度が優れていることを示している。本発明の新聞印刷用紙では、1m²当たりの毛羽立ちの数が22個以下のものを、“表面強度に優れている”とした。

【0096】

【表3】

表 3

例示No.	成分A	成分B	成分C	配合比 A : B : C	塗布量 (g/m ²)	吸水度 (秒)	接触角 (度)	ネッパリ強度 (g/3cm)	表面強度A (個)	表面強度B (個)
実施例21	SK-20	B-1	C-1	10 : 1 : 1	0.39	51	84	16.5	9	18
実施例22	SK-20	B-1	C-1	10 : 1 : 1	0.22	25	83	11.2	12	20
実施例23	SK-20	B-4	C-2	10 : 2 : 2	0.32	73	86	18.7	9	18
実施例24	SK-20	B-4	C-2	10 : 2 : 2	0.19	20	84	10.1	14	20
実施例25	SK-20	B-5	C-3	10 : 1 : 1	0.33	48	85	17.3	9	18
実施例26	SK-20	B-7	C-2	10 : 2 : 2	0.21	24	84	10.3	16	19
実施例27	SK-20	B-7	C-2	10 : 5 : 5	0.20	48	88	23.3	11	18
実施例28	SK-20	B-8	C-1	10 : 1 : 1	0.40	19	84	15.3	9	17
比較例9	SK-20	B-9	C-1	10 : 5 : 5	0.35	7	33	19.0	15	20
比較例10	SK-20	B-1	C-1	10 : 1 : 1	0.04	8	30	3.0	25	30
比較例11	SK-20	B-1	なし	10 : 2 : 0	0.34	7	34	14.6	9	18
比較例12	なし	なし	C-2	0 : 0 : 10	0.21	10	58	95.8	26	29
比較例13	SK-20	なし	なし	10 : 0 : 0	0.39	6	12	14.8	10	19
比較例14	なし	B-1	C-1	0 : 5 : 5	0.38	44	84	75.0	27	21

動／静摩擦係数については、本発明の吸水性コントロール組成物を塗布しても特に、著しく悪化することはない。例えば、実施例21の新聞印刷用紙

動摩擦係数=0.45 静摩擦係数=0.57

新聞印刷用紙原紙

動摩擦係数=0.43 静摩擦係数=0.56 であった。

なお、動／静摩擦係数の測定は、JAPAN TAPPI No.30-79（紙および板紙の摩擦係数試験方法）に従った。

【0097】[実施例29] 酸化澱粉（SK-20）、B-4、およびC-2から成る溶液に、さらに剥離成分（炭素数10～16のアルケニルコハク酸のナトリウム塩（特公昭63-58960号公報記載物））を添加し、塗布液を調製した。この塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙に、ゲートロールテストコーターで、塗工速度300m/minで塗工した。塗工後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

配合比：A : B : C = 剥離剤 = 10 : 2 : 2 : 0.25

塗布量：0.30g/m²、吸水度：81秒、ネッパリ強度：14.0g/3cm

表面強度A : 10、表面強度B : 16

【0098】[実施例30] 酸化澱粉（SK-20）、B-1、およびC-1から成る溶液（実施例21で使

用。配合比：A : B : C = 10 : 1 : 1）を、上質紙（坪量：78g/m²、吸水度：9秒）、吸水に、ゲートロールテストコーターで、塗工速度300m/minで塗工した。塗工後、スーパーカレンダー処理を行った。

塗布量：0.32g/m²、吸水度=82秒

【0099】[実施例31] 酸化澱粉（SK-20）、B-4、およびC-2から成る溶液（実施例23で使

用。配合比：A : B : C = 10 : 2 : 2）を、上質紙（坪量：78g/m²、吸水度：9秒）に、ゲートロールテストコーターで、塗工速度300m/minで塗工した。塗工後、スーパーカレンダー処理を行った。

塗布量：0.40g/m²、吸水度=110秒

【0100】[比較例15] 酸化澱粉（SK-20）、B-9、およびC-1から成る溶液（比較例9で使

用。配合比：A : B : C = 10 : 5 : 5）を、上質紙（坪量：78g/m²、吸水度：9秒）に、ゲートロールテストコーターで、塗工速度300m/minで塗工した。塗工後、スーパーカレンダー処理を行った。

塗布量：0.30g/m²、吸水度=9秒

【0101】

【発明の効果】本発明の吸水性コントロール組成物をゲートロールコーターで塗工することにより、吸水性が改

良され、かつ表面強度、および剥離性をバランスよく有した印刷用紙を得ることが可能である。特に新聞印刷用紙においては、高速オフセット印刷に適したものが得られる。また、本発明の新聞印刷用紙では、内添サイズを施さなくても、本発明の吸水性コントロール組成物を外*

* 添のみにより、サイズ性を付与させることができ、薬品の内添に伴う諸問題の解決を図ることも可能である。さらに、本発明の吸水性コントロール組成物の塗布量、配合比、材料の種類などを任意に変えることにより、幅広い品種に対応することも容易である。

フロントページの続き

(72)発明者 佐竹 寿巳
東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙
株式会社中央研究所内